

预渗氢对 Zr-4 合金在 360 °C/LiOH 水溶液中 耐腐蚀性能的影响

徐诗彤^{1,2}, 姚美意^{1,2}, 毛亚婧^{1,2}, 梁雪², 彭剑超², 周邦新^{1,2}

(1. 上海大学 材料研究所, 上海 200072)

(2. 上海大学 微结构重点实验室, 上海 200444)

摘要: 核反应堆运行时, 锆合金包壳的腐蚀和吸氢相伴发生, 被锆合金吸收的氢不但会影响锆合金的力学性能, 同时对锆合金的耐腐蚀性能也会产生一定的影响, 其影响程度与合金成分和腐蚀条件密切相关。氢对 Zr-4 合金 (Zr-1.3Sn-0.2Fe-0.1Cr, 质量分数, %) 在 LiOH 水溶液中的耐腐蚀性能影响机理尚不完全清楚。本工作开展了预渗氢对 Zr-4 合金在 LiOH 水溶液中耐腐蚀性能影响规律及其机理的研究。采用气相渗氢法或电解渗氢法对 Zr-4 合金样品进行渗氢, 制备了低氢 (20~120 $\mu\text{g/g}$) 和高氢 (120~250 $\mu\text{g/g}$) 样品。将渗氢和未渗氢的样品同时放入高压釜中进行 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol/L LiOH 水溶液的腐蚀试验。采用高分辨扫描电子显微镜 (HRSEM) 观察氧化膜断面、内表面和外表面形貌; 用卷曲法测量氧化膜内应力; 采用二次离子质谱仪 (SIMS) 测定 Zr-4 样品氧化膜中 Li^+ 浓度沿深度方向的分布。研究表明: 3 种氢含量样品在 LiOH 水溶液中腐蚀时均发生明显的腐蚀转折, 但样品中的氢含量越高, 转折后的腐蚀速率越小, 即耐腐蚀性能越好。与未渗氢样品相比, 渗氢样品的氧化膜更加致密, 氧化膜/金属 (O/M) 界面的起伏程度更小, 氧化膜显微组织的演化更慢。渗氢样品氧化膜中的应力水平较低, 且随氧化膜厚度增加应力下降的趋势更平缓, 同时氧化膜中的 Li^+ 浓度更低, 且沿氧化膜深度方向上 Li^+ 浓度下降得更快。这说明合金中的氢可抑制 Li^+ 在氧化膜中的扩散、降低氧化膜中的应力水平, 延缓氧化膜中空位扩散凝聚形成孔隙、孔隙连通发展成为微裂纹的过程, 从而提高了 Zr-4 合金的耐腐蚀性能。

关键词: 锆合金; 渗氢; 显微组织; 耐腐蚀; 压应力

中图分类号: TG146.4⁺14

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)02-0670-09

锆合金具有热中子吸收截面小, 耐腐蚀性能和力学性能较好等优点, 被广泛用作压水堆核燃料元件的包壳材料^[1]。目前, 在用的锆合金包壳材料主要分为 Zr-Sn 系、Zr-Nb 系和 Zr-Sn-Nb 系合金, 其中 Zr-Sn 系合金中应用最广泛的是 Zr-4 合金。核反应堆运行时, 锆合金包壳的腐蚀和吸氢相伴发生, 被锆合金吸收的氢不但会影响锆合金的力学性能, 同时对锆合金的耐腐蚀性能也会产生一定的影响^[2]。锆合金吸收的氢有 4 个来源: (1) 腐蚀反应过程中产生的氢 (腐蚀氢, $\text{Zr}+2\text{H}_2\text{O}=\text{ZrO}_2+4\text{H}$); (2) 溶解在腐蚀介质中的氢 (溶解氢); (3) 在辐照作用下, 一回路水辐射分解形成的氢 (射解氢); (4) 在压水反应堆冷却水中特意加入的氢 (加入氢), 加氢的目的是使一回路水解离产生的氧与氢化合成水, 以减轻堆芯结构材料锆合金的腐蚀^[1]。金属锆极易吸氢, 随着腐蚀的持续进行, 锆合金材料

大量吸氢导致材料性能恶化^[2]。随着核反应堆技术向着高燃耗方向发展, 锆合金在反应堆中服役时间更长, 长期服役过程中被锆合金基体吸收的氢对锆合金耐腐蚀性能的影响会更加突出, 所以有必要开展锆合金中的氢对其耐腐蚀性能的影响研究, 这对核燃料包壳锆合金材料的寿命评估和新锆合金的研发有重要的参考价值。

几十年来, 一些学者研究了预渗氢对锆合金在水蒸气、空气、氧气和模拟压水堆环境下耐腐蚀性能的影响。Blat 等^[3]采用电解渗氢法和气相渗氢法对 Zr-4 合金样品进行渗氢 (100~1000 $\mu\text{g/g H}$), 在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽条件下进行高压釜腐蚀试验, 发现腐蚀转折后渗氢样品腐蚀加速, 电解渗氢样品的腐蚀加速现象尤为明显。Garde 等^[4]对 Zr-4 合金渗氢样品进行了研究, 结果表明样品中氢含量超过其在腐蚀温度下

收稿日期: 2020-03-11

基金项目: 国家自然科学基金 (51871141)

作者简介: 徐诗彤, 男, 1993 年生, 博士, 上海大学材料研究所, 上海 200072, 电话: 021-56337032, E-mail: xushitong@i.shu.edu.cn

α -Zr 中的极限固溶度时, 在 O/M 界面处会有氢化物析出, 这些氢化物容易使氧化膜产生开裂, 降低氧化膜的保护性, 从而加速腐蚀。同时还发现氢化物对腐蚀速率的影响强烈依赖于样品横截面上氢化物的尺寸、分布和取向。Kido 等^[5]报道了腐蚀前预渗氢量在 600~1000 $\mu\text{g/g}$ 的 Zr-4 合金样品在 360 °C/18.6 MPa 去离子水中发生腐蚀加速, 且渗氢量越高, 腐蚀加速作用越明显。Kim 等^[6]将 Zr-4 和 Zr-1.5Nb 合金渗氢后的样品置于 600 °C 空气中氧化, 发现 2 种合金渗氢样品的氧化速率都略大于未渗氢样品; 拉曼光谱分析表明渗氢样品氧化膜中的四方 $t\text{-ZrO}_2$ 体积分数小于未渗氢样品, 认为渗氢后由于氢化物的析出将 Zr 的 P.B.比 (氧化物与金属体积比)^[7]从 1.56 降低到 1.29, 使得形成的 $t\text{-ZrO}_2$ 变少, $t\text{-ZrO}_2$ 也易向单斜 $m\text{-ZrO}_2$ 转变, 导致腐蚀加速。Kim 等^[8]也研究了 Zr-4 合金预渗氢 (230~250 $\mu\text{g/g}$) 样品在 350 °C/17.5 MPa/220 $\mu\text{g/g}$ LiOH 水溶液和纯水中的腐蚀行为, 发现渗氢样品在纯水中腐蚀时与未渗氢样品腐蚀速率相当, 腐蚀 80 d 之后才略有区别; 在 LiOH 水溶液中共进行了 80 d 的腐蚀, 在腐蚀初期渗氢样品与未渗氢样品的增重相当, 腐蚀 30~50 d 时未渗氢样品的耐腐蚀性能优于渗氢样品, 但是在腐蚀 50 d 之后渗氢样品逐渐优于未渗氢样品。Wei 等^[9]研究了 Zr-xSn-0.9Nb-0.1Fe 合金渗氢样品 (600~700 $\mu\text{g/g}$ H) 在 360 °C/18 MPa/2 $\mu\text{g/g}$ LiOH+1000 $\mu\text{g/g}$ H_3BO_3 水溶液中的腐蚀, 发现腐蚀 80 d 时, Sn 含量高 (0.92%) 的合金渗氢样品腐蚀增重明显大于未渗氢样品, 而 Sn 含量低 (0.14%) 的合金渗氢与未渗氢样品腐蚀增重几乎一样, 表明氢对 Zr-xSn-0.9Nb-0.1Fe 合金耐腐蚀性能影响的有害程度随着 Sn 含量的降低而减小; 氧化膜显微组织分析发现渗氢样品的氧化膜中 $t\text{-ZrO}_2$ 含量少于未渗氢样品, 认为在锆合金腐蚀后期吸氢量变大, O/M 界面附近的氢化锆变多, 氢化锆会阻碍保护性氧化膜的生成, 此后氧化膜不再具有保护作用。段文荣^[10]采用气相渗氢法制备了 6 种锆合金 (Zr-4、C7、SZA-1、SZA-4、SZA-5 和 SZA-6 合金) 的预渗氢 (60~260 $\mu\text{g/g}$ H) 样品, 通过高压釜腐蚀试验研究了氢对以上 6 种锆合金在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中耐腐蚀性能的影响, 发现 6 种合金不同氢含量样品的腐蚀行为和氧化膜显微组织没有明显区别, 说明 60~260 $\mu\text{g/g}$ 的氢对 Zr-4 等以上 6 种锆合金在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中耐腐蚀性能的影响不大。由此可见, 氢会对锆合金的耐腐蚀性能产生影响, 但影响程度与腐蚀条件和合金成分密切相关。

目前核电站都在一回路水中添加了 H_3BO_3 , 用 ^{10}B 作为可燃毒物来控制 and 调节过剩的核反应性。为了减

少一回路中各种钢构件腐蚀产物的释放及放射性物质的迁移, 降低工作人员受辐射剂量水平, 需要加入碱性水 (pH 7.1~7.2)。由于 ^{10}B 受到中子辐照产生 (n, α) 反应生成 ^7Li , 所以大多数压水堆采用添加 LiOH 的方法来调节一回路水中的 pH 值。堆外一般采用 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol/L 的 LiOH 水溶液来模拟堆内的情况进行锆合金的加速腐蚀试验。本工作选择已经商用的核反应堆燃料包壳材料 Zr-4 合金为研究对象, 研究预渗氢对 Zr-4 合金在 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol/L LiOH 水溶液中耐腐蚀性能的影响。本实验从腐蚀行为、氧化膜显微组织、氧化膜中的内应力以及沿氧化膜深度方向上 Li^+ 浓度的分布 4 个方面分析研究了预渗氢对 Zr-4 合金在 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol/L LiOH 水溶液中耐腐蚀性能的影响, 探讨氢影响 Zr-4 合金耐腐蚀性能的机理。

1 实验

选用工厂提供的 0.6 mm 厚再结晶退火态 Zr-4 (Zr-1.3Sn-0.2Fe-0.1Cr) 合金板材, 裁剪成 23 mm×15 mm 的片状样品, 用混合酸 (30% H_2O +30% HNO_3 +30% H_2SO_4 +10% HF , 体积分数, 下同) 酸洗和去离子水清洗; 采用气相渗氢法对酸洗后的样品在 400 °C 下 4% H_2 +96% Ar 的混合气氛中进行渗氢。因为氢在锆合金中的固溶度较小, 在 360 °C 时其极限固溶度约为 120 $\mu\text{g/g}$ ^[11], 所以制备成的氢含量小于 120 $\mu\text{g/g}$ 的样品称为低氢样品, 氢含量高于 120 $\mu\text{g/g}$ 且小于 250 $\mu\text{g/g}$ 的样品称为高氢样品, 渗氢后用氢化锆刻蚀液 (10% H_2O_2 +80% HNO_3 +10% HF) 擦拭样品, 采用 VHX-100 数码显微镜 (OM) 进行氢化锆形貌观察, 同时使用 LECO-OHNH836 型 O-N-H 分析仪进行部分样品的氢含量测定, 确定样品中氢含量的大致水平, 若氢含量未达实验设定值, 再次进行气相渗氢。

受卷曲法的限制, 片状样品的各个方向上, 氧化膜中的应力会随着氧化膜的生长而快速释放, 脱离基体后不能发生卷曲, 因此测量氧化膜中的应力时采用管状样品。不同形状的样品氧化膜中应力可能存在差别, 但本研究是先进行预渗氢再进行腐蚀试验, 用以对比不同氢含量样品腐蚀后氧化膜中应力变化趋势。此外, 气相渗氢法可能会使样品发生轻微氧化, 而要均匀除去管状样品上的氧化膜存在很大的困难, 所以采用电解渗氢法制备管状渗氢样品。电解渗氢在室温下进行, 样品在酸洗后放入电解液中, 试样作阴极, 铂片作阳极, 电流密度约为 50 mA/cm^2 。电解液为 5% H_2SO_4 +2 g/L 的 H_2NCSNH_2 (硫脲) 水溶液。经过电解渗氢的样品, 用水冲洗, 吹干后放入真空炉内, 在

真空度为 10^{-3} Pa 下加热到 400 °C 并保温 4 h, 使氢扩散均匀, 然后随炉冷却。

将气相渗氢和电解渗氢前后的样品同时放入 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol/L LiOH 水溶液中进行堆外高压釜腐蚀试验, 以单位面积样品的增重来表征合金的耐腐蚀性能; 定期取样用卷曲法测量氧化膜内应力; 使用 Adept1010 型二次离子质谱仪 (SIMS) 测定 Zr-4 样品氧化膜中 Li^+ 浓度沿深度方向的分布; 采用 JSM-7500F 型高分辨扫描电子显微镜 (HRSEM) 观察氧化膜断口、内表面和外表面形貌。

测量卷曲应力时将氧化膜转移到表面皿上, 在 OM 下测量卷曲后氧化膜的直径, 根据公式 (1) 计算氧化膜中的压应力:

$$\sigma = E \frac{t}{r} \quad (1)$$

式中, r 为氧化膜的卷曲半径 (μm), t 为氧化膜的厚度 (根据单位面积腐蚀增重计算氧化膜的厚度, $15 \text{ mg/dm}^2 \approx 1 \mu\text{m}^{[8]}$), E 为 ZrO_2 的杨氏模量。氧化膜的杨氏模量在不同厚度处存在差异, 为了简化计算过程, 本研究采用同一杨氏模量 ($206 \text{ GPa}^{[12]}$) 来计算应力值。

2 实验结果

2.1 腐蚀增重

图 1 为 3 种氢含量的 Zr-4 合金样品在 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol/L LiOH 水溶液中的腐蚀增重曲线。由图 1 可知, 3 种氢含量的 Zr-4 合金样品存在腐蚀转折前后 2 个阶段。在腐蚀 74 d 之前, 3 种样品的腐蚀增重相差不大, 但是从 74 d 时开始逐渐出现差别, 腐蚀到 194 d 时, Zr-4 合金高氢和低氢样品的腐蚀增重分别为

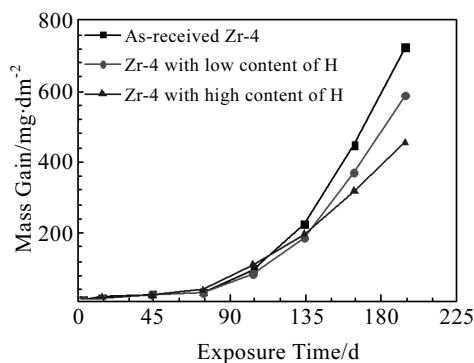


图 1 3 种氢含量的 Zr-4 合金样品在 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol/L LiOH 水溶液中的腐蚀增重曲线

Fig.1 Corrosion mass gain curves of Zr-4 specimens with three hydrogen contents in 0.01 mol/L LiOH aqueous solution at 360 °C and 18.6 MPa

445.87 和 589.40 mg/dm^2 , 而未渗氢样品达到了 723.74 mg/dm^2 ; 高氢样品的腐蚀增重较未渗氢样品下降了 38.4%, 低氢样品的腐蚀增重较未渗氢样品下降了 18.6%。这说明在氢含量小于 250 $\mu\text{g/g}$ 时, 样品中的氢含量越高, Zr-4 合金的耐腐蚀性能越好。这也意味着 Zr-4 合金腐蚀过程中吸入的氢不会加速 Zr-4 合金的腐蚀, 反而可以延缓 Zr-4 合金的进一步腐蚀。

2.2 氧化膜内、外表面和断口形貌

选用在 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol/L LiOH 水溶液中腐蚀 44 d 的 Zr-4 合金未渗氢和高氢样品进行氧化膜外表面形貌观察分析, 选用腐蚀 44 和 194 d 的 Zr-4 合金未渗氢和高氢样品进行内表面和断口形貌观察分析。

2.2.1 氧化膜外表面形貌

图 2 为 Zr-4 合金未渗氢和高氢样品在 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol/L LiOH 水溶液中腐蚀 44 d (未渗氢和高氢样品的腐蚀增重分别为 31.87 和 26.01 mg/dm^2) 的氧化膜外表面形貌 SEM 像。在 Zr-4 合金未渗氢样品的氧化膜外表面上局部出现了较大裂纹, 图 2a₂ 中箭头所指的裂纹是在原 α -Zr 晶界的位置, 此时 ZrO_2 晶粒细小、尺寸差别不大; 图 2b~2b₂ 为 Zr-4 合金高氢样品氧化膜外表面形貌, 氧化膜外表面致密, 未发现微裂纹, ZrO_2 晶粒尺寸差别较大, 存在部分粗大晶粒, 晶界较少, 可提供 O^{2-} 或 OH^- 扩散通道少, 有利于耐腐蚀性能的提高。

2.2.2 氧化膜内表面形貌

图 3 为 Zr-4 合金未渗氢和高氢样品在 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol/L LiOH 水溶液中腐蚀 44 和 194 d 时的氧化膜内表面形貌 SEM 像。腐蚀 44 d 时, 未渗氢 (图 3a~3a₂) 和高氢 (图 3b~3b₂) 样品内表面都出现了较为明显的微孔隙和微裂纹, 未渗氢样品内表面上的孔隙有连成一条裂纹的趋势。腐蚀 194 d 时, 未渗氢和高氢样品氧化膜内表面形貌均出现了不同程度的起伏, 未渗氢样品 (图 3c~3c₂) 内表面和高氢样品 (图 3d~d₂) 内表面呈“花菜”状, O/M 界面起伏不平。

2.2.3 氧化膜断口形貌

图 4 为 Zr-4 合金未渗氢和高氢样品在 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol/L LiOH 水溶液中腐蚀 44 和 194 d 的氧化膜断口形貌 SEM 像。腐蚀 44 d 时, Zr-4 合金未渗氢样品 (图 4a~4a₂) 氧化膜中存在平行于 O/M 界面的裂纹, 且在靠近氧化膜外表面的区域呈现出疏松多孔的结构, 等轴晶晶粒明显; 而 Zr-4 合金高氢样品 (图 4b~4b₂) 的氧化膜较为致密完整, 裂纹较少较小, 可以观察到在氧化膜中虽然以等轴晶为主, 但还保留有较为清晰的柱状晶界面 (如图 4b₂ 中的虚线所示)。这是氧化膜显微组织从柱状晶向等轴晶演化的结果。腐蚀到 194 d 时, Zr-4

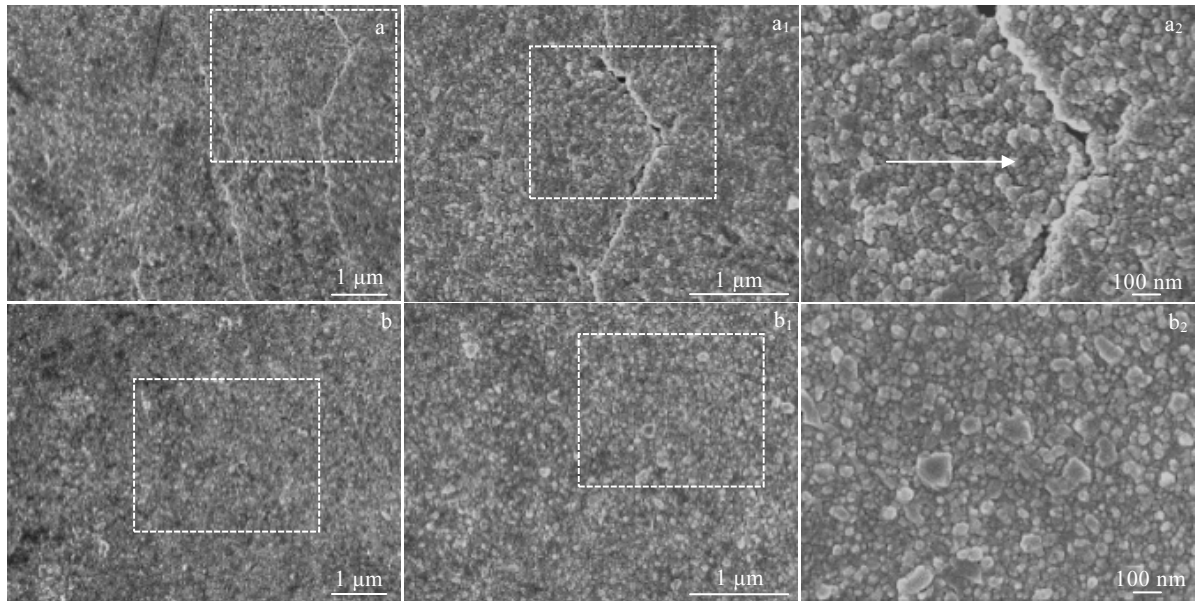


图 2 Zr-4 合金未渗氢和高氢样品在 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol/L LiOH 水溶液中腐蚀 44 d 时的氧化膜外表面 SEM 像
Fig.2 SEM images of the outer surface of oxide film formed on as-received (a, a₁, a₂) and high hydrogen content (b, b₁, b₂) Zr-4 specimens exposed in 0.01 mol/L LiOH aqueous solution at 360 °C and 18.6 MPa for 44 d

合金未渗氢样品的氧化膜断口上已经出现了箭头所指的较大台阶(图 4c)和垂直于 O/M 界面的裂纹(图 4c₂),而 Zr-4 合金高氢样品的氧化膜断口相对平整(图 4d~4d₂),虽然也出现了一些裂纹,但比未渗氢 Zr-4 合金样品氧化膜中的裂纹要小,且没有出现台阶或垂直于 O/M 界面的裂纹。

2.3 氧化膜中的应力

锆氧化成 ZrO₂ 时体积发生膨胀,氧化膜因受基体约束在其内部产生很大的压应力,该压应力会导致氧化膜显微组织的不断演化^[13],氧化膜显微组织的演化又会对 O²⁻或 OH⁻扩散穿过氧化膜的过程产生影响,进而影响锆合金的耐腐蚀性能^[14-16]。因此,氧化膜中的压应力与腐蚀动力学和氧化膜的显微组织演化密切相关,强烈影响着锆合金的腐蚀行为。可以从这一个角度来探究氢对锆合金耐腐蚀性能的影响机理^[17]。

图 5 为 Zr-4 合金未渗氢和渗氢样品在 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol/L LiOH 水溶液中腐蚀后 O/M 界面处压应力与氧化膜厚度的关系曲线。从图 5 可以看出,在氧化膜厚度相同时,渗氢样品氧化膜中的压应力值始终低于未渗氢样品,且随氧化膜厚度的增加,渗氢样品氧化膜中的压应力值下降趋势更平缓。这说明合金中的氢降低了锆合金氧化膜中的应力值和应力梯度。

2.4 氧化膜中 Li⁺的深度分布

锆合金在一定浓度的 LiOH 水溶液中腐蚀时,由于

Li⁺的半径比较小,容易进入氧化膜,氧化膜要保持电中性,相应地 OH⁻也会扩散进入氧化膜中,OH⁻进入氧化膜的难易程度对锆合金的腐蚀速率起着关键作用^[18]。Li⁺浓度不存在由溅射产生的误差,OH⁻进入氧化膜的强度和深度可以用 Li⁺进行表征,所以选择增重相近的腐蚀 44 d 的 Zr-4 合金未渗氢和高氢样品(与 SEM 分析使用相同的样品),通过分析 Li⁺在 Zr-4 合金未渗氢和高氢样品氧化膜中沿深度方向上的分布,探讨氢对 Zr-4 合金腐蚀行为的影响机理。

图 6 为 Zr-4 合金未渗氢和高氢样品在 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol/L LiOH 水溶液中腐蚀 44 d 时沿氧化膜深度方向上 Li⁺浓度的分布。对比可知,Zr-4 合金高氢样品氧化膜中的 Li⁺浓度始终低于未渗氢样品,且高氢样品氧化膜中的 Li⁺浓度在深度方向下降得更快, Li⁺浓度迅速降至最低点。这说明 Li⁺在高氢样品氧化膜中比在未渗氢样品氧化膜中的扩散慢,相应地 OH⁻在高氢样品氧化膜中的扩散也更慢,且 Zr-4 合金未渗氢样品氧化膜 O/M 界面的起伏程度大于高氢样品。

3 分析与讨论

为了探究氢对 Zr-4 合金在 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol/L LiOH 水溶液中耐腐蚀性能的影响机理,本研究对 Zr-4 合金未渗氢、低氢和高氢样品进行了高压釜腐蚀试验。从腐蚀增重结果可知(图 1),渗氢样品在腐

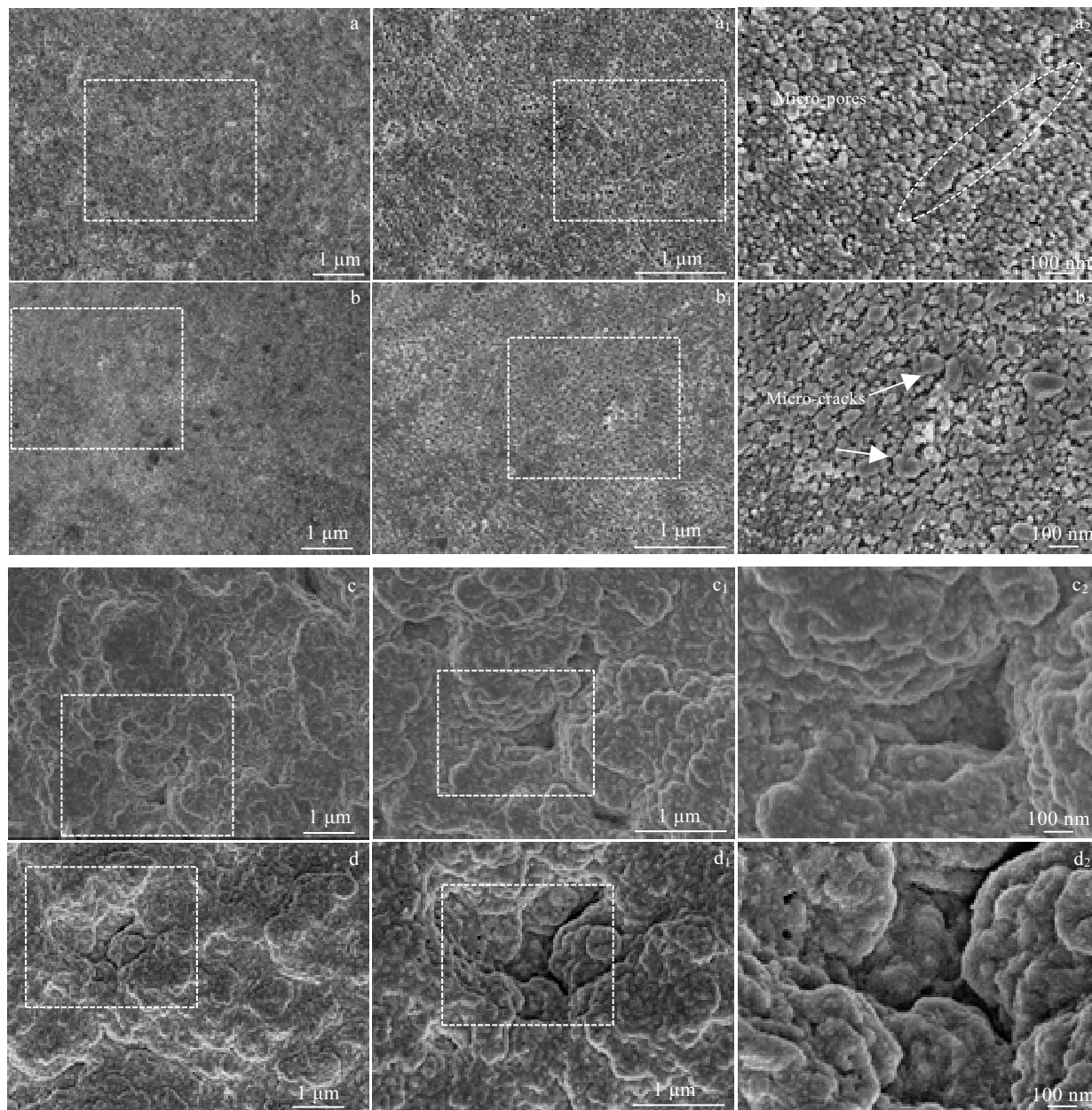


图 3 Zr-4 合金未渗氢和高氢样品在 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol/L LiOH 水溶液中腐蚀 44 和 194 d 时的氧化膜内表面 SEM 像
Fig.3 SEM images of the inter surface of oxide film formed on as-received (a, a₁, a₂, c, c₁, c₂) and high hydrogen content (b, b₁, b₂, d, d₁, d₂) Zr-4 specimens exposed in 0.01 mol/L LiOH aqueous solution at 360 °C and 18.6 MPa for 44 d (a, a₁, a₂, b, b₁, b₂) and 194 d (c, c₁, c₂, d, d₁, d₂)

蚀转折前 (74 d) 耐腐蚀性能与未渗氢样品相当, 腐蚀转折后渗氢样品耐腐蚀性能优于未渗氢样品, 且渗氢量越高的样品耐腐蚀越好。这与渗氢量和腐蚀条件与本研究相似的 Kim 等^[8]的研究结果相近。Kim 等^[8]认为, 渗氢样品腐蚀转折后耐腐蚀性能变好是因为析出的氢化锆抑制了基体对腐蚀产生的氢的进一步吸收。这可能是一方面原因, 吸氢行为还可能与应力状

态有关。因此, 本研究从氧化膜显微组织、氧化膜内应力和 Li⁺浓度沿氧化膜深度方向上分布进行分析。

周邦新等^[19,20]提出了锆合金的腐蚀动力学变化与氧化膜显微组织演化过程之间的关系, 以及影响氧化膜显微组织演化过程多种因素之间的关系。Zr 氧化成 ZrO₂ 时的 P.B.比为 1.56^[7], 氧化膜在锆合金表面生成时由于体积膨胀, 同时又受到金属基体的约束, 因此,

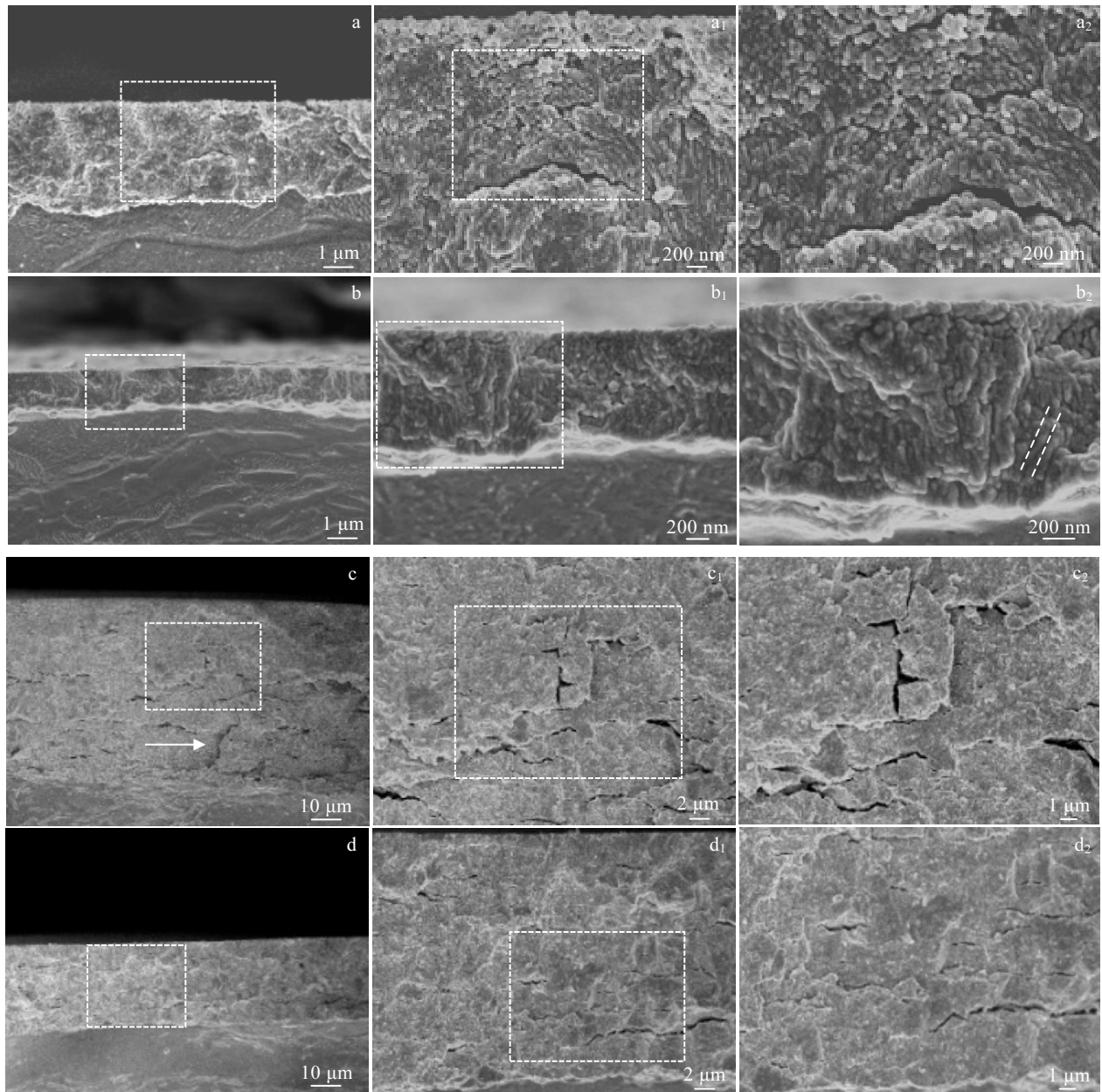


图 4 Zr-4 合金未渗氢和高氢样品在 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol/L LiOH 水溶液中腐蚀 44 和 194 d 的氧化膜断口 SEM 像

Fig.4 SEM images of the oxide film fractures on as-received (a, a₁, a₂, c, c₁, c₂) and high hydrogen content (b, b₁, b₂, d, d₁, d₂) Zr-4 specimens exposed in 0.01 mol/L LiOH aqueous solution at 360 °C and 18.6 MPa for 44 d (a, a₁, a₂, b, b₁, b₂) and 194 d (c, c₁, c₂, d, d₁, d₂)

氧化膜内部会形成很大的压应力, 使氧化锆晶体中产生许多缺陷, 稳定了一些亚稳相; 空位、间隙原子等缺陷在温度和应力的作用下, 随着腐蚀的进行发生扩散、湮没和凝聚, 空位被晶界吸收后形成纳米大小的孔隙簇, 弱化了晶粒之间的结合力; 孔隙簇进一步发展成为裂纹, 使氧化膜失去了原有良好的保护性, 因而发生了腐蚀速率的转折。本研究的应力测量结果(图 5)表明, 氧化膜中相对较小的压应力能够减慢氧化膜

中空位扩散凝聚形成孔隙、孔隙连通发展成为微裂纹的过程, 氧化膜显微组织演化减慢(图 2~4), 进而提高了 Zr-4 合金渗氢样品在 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol/L LiOH 水溶液中的耐腐蚀性能。在氧化膜中产生压应力的同时, 金属基体中产生相应的张应力, 而氢会沿应力梯度向张应力大的方向扩散, 产生局域性的氢浓度增高, 多余的氢以氢化锆的形式垂直于 O/M 界面方向析出^[21]; O/M 界面处相对较小的压应力使得金属基体

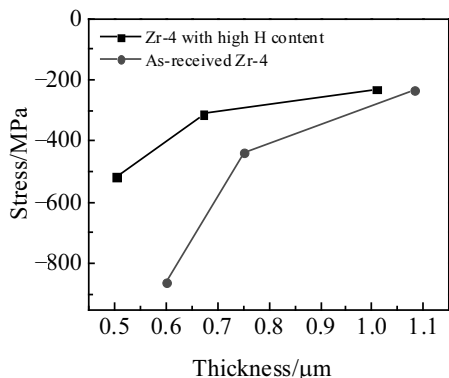


图 5 Zr-4 合金未渗氢和渗氢管状样品在 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol/L LiOH 水溶液中腐蚀后 O/M 界面压应力与氧化膜厚度之间的关系

Fig.5 Relationship between compressive stress at O/M interface and oxide film thickness for as-received and pre-hydrided Zr-4 tubular specimens after corrosion in 0.01 mol/L LiOH aqueous solution at 360 °C and 18.6 MPa

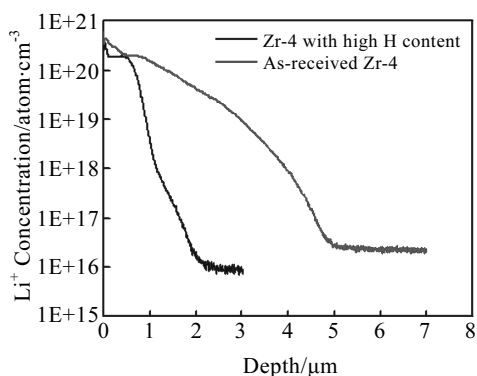


图 6 Zr-4 合金未渗氢和高氢样品在 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol/L LiOH 水溶液中腐蚀 44 d 时的氧化膜剖面上 Li⁺ 浓度沿深度方向的分布

Fig.6 Distribution of Li⁺ concentration along the depth direction of the oxide film profile of as-received and high hydrogen content Zr-4 specimens exposed in 0.01 mol/L LiOH aqueous solution at 360 °C and 18.6 MPa for 44 d

中相应产生的张应力也较小，使 O/M 界面处垂直于 O/M 界面方向的氢化锆数量减少，降低了氢化锆对 Zr-4 合金耐腐蚀性能的危害程度，进而提高了 Zr-4 合金渗氢样品在 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol/L LiOH 水溶液中的耐腐蚀性能。

在腐蚀水介质中加入 LiOH 会加速 Zr-4 合金的腐蚀。周邦新^[22]认为是 Li⁺ 进入氧化膜后吸附在孔隙壁

上和氧化锆的晶界处，降低了 ZrO₂ 的表面自由能进而加速了腐蚀；Xie 等^[23]结合透射电子显微镜 (TEM)、原子探针显微镜 (APT) 和 SIMS 等测试方法发现 Zr-4 合金在 LiOH 水溶液中腐蚀 70 d 后，Li⁺ 主要偏析在氧化膜的晶界和亚晶界处，这导致了沿晶界和亚晶界的孔隙和微裂纹的生成。刘文庆等^[18]认为是 OH⁻ 从氧化膜外表面向内扩散，OH⁻ 的进入加快了 t-ZrO₂ 向 m-ZrO₂ 转变的速度，从而加速了腐蚀。在本研究中，锆合金发生氧化的同时，原先固溶在 α -Zr 中的氢也会同时进入 ZrO₂ 晶格中，在空位被氧和 Li⁺ 复合以前，一个阴离子空位可以重复地运输氢^[24]，氧化膜中的氢会占据部分阴离子空位，减少了可以运输 Li⁺ 和 OH⁻ 的空位的数量，抑制氧化膜中 Li⁺ 和 OH⁻ 的扩散^[25]，减弱了 Li⁺ 降低 ZrO₂ 表面自由能的程度^[22]，有利于 O/M 界面处保护性的内层氧化膜的稳定，提高了合金的耐腐蚀性能。Li⁺ 浓度沿氧化膜深度方向上的分布也证实了这一点。

由此可见，虽然在腐蚀转折之前不同氢含量样品腐蚀增重相差不大，但是氧化膜显微组织演化程度、应力水平、Li⁺ 在氧化膜中分布情况均已存在较大差异。这些差异导致转折后的腐蚀行为存在差异。因为固溶在 α -Zr 中的氢原子会进入 ZrO₂ 晶格中，占据了部分阴离子空位，延缓了 Li⁺ 和 OH⁻ 在氧化膜中的扩散，同时减弱了 Li⁺ 降低 ZrO₂ 表面自由能的程度，从而使氧化膜显微组织演化过程变慢；相应的氧化膜中应力梯度也会随之降低，相对较低的应力也使在 OM 界面处析出的氢化锆数量减少，这些都对合金的耐腐蚀性能产生有益的影响。段文荣^[10]研究发现，预渗氢对 Zr-4 合金在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中耐腐蚀性能的影响不大，其原因是在较高温度 (400 °C) 腐蚀时，Zr-4 合金本身腐蚀速率较快导致氢的影响作用不明显，这也说明氢对 Zr-4 合金耐腐蚀性能的影响与腐蚀条件密切相关。

孙国成^[26]选用 Zr-4 和 N18 合金板状厚样品在 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol/L LiOH 水溶液中进行高压釜腐蚀实验，发现 Zr-4 样品表现出明显的腐蚀各向异性特征：在样品轧面 (S_N) 上氧化膜的生长速率发生明显的转折，在腐蚀 90~100 d 后急剧增加，耐腐蚀性能很差；在垂直于轧向的截面 (S_R) 和垂直于横向的截面 (S_T) 上，氧化膜的生长速率直到腐蚀 280 d 后也没有明显的转折，具有良好的耐腐蚀性能。而添加少量 Nb 的 N18 合金没有表现出明显的腐蚀各向异性特征：S_N、S_R 和 S_T 3 个面上的氧化膜生长速率相近，与 Zr-4 合金 S_R 和 S_T 面上的氧化膜生长速率相当。认为这与 Nb 抑制了 S_N 面上氧化膜生长有关。本研究中氢改善

Zr-4 合金耐腐蚀性能的作用也有可能抑制了 S_N 面上氧化膜的生长有关, 即氢有类似于 Nb 的作用, 但这方面还有待进一步研究。

4 结 论

1) 预渗氢量在 20~250 $\mu\text{g/g}$ 时, Zr-4 合金渗氢样品在 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol/L LiOH 水溶液中的耐腐蚀性能优于未渗氢样品, 并随着氢含量增加, 改善耐腐蚀性能的作用增大。这说明腐蚀过程中吸入的氢不会加速 Zr-4 合金在 360 °C/LiOH 水溶液中的腐蚀, 反而会起到延缓腐蚀的作用。

2) 与未渗氢样品相比, Zr-4 合金渗氢样品的氧化膜更加致密, O/M 界面的起伏程度更小, 氧化膜显微组织的演化更慢。

3) 渗氢样品氧化膜中的压应力水平较低, 且随氧化膜厚度增加而下降的趋势更平缓, 同时氧化膜中的 Li^+ 浓度更低, 且沿氧化膜深度方向上 Li^+ 浓度下降得更快。这说明合金中的氢可抑制 Li^+ 的扩散、降低氧化膜中的应力水平, 延缓氧化膜中空位扩散凝聚形成孔隙、孔隙连通发展成为微裂纹的过程, 从而提高了 Zr-4 合金的耐腐蚀性能。

参考文献 References

- [1] Liu Jianzhang(刘建章). *Nuclear Structural Materials(核结构材料)*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 19
- [2] Kim Y S, Matvienko Y G, Cheong Y M *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2000, 278(2-3): 251
- [3] Blat M, Noel D. *Zirconium in the Nuclear Industry: Eleventh International Symposium*[C]. Philadelphia: ASTM STP 1295, 1996: 319
- [4] Garde A M. *Zirconium in the Nuclear Industry: Ninth International Symposium*[C]. Philadelphia: ASTM STP 1132, 1991: 566
- [5] Kido T. *Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems: Sixth International Symposium*[C]. San Diego: Springer, 1993: 1
- [6] Kim Y S, Jeong Y H, Son S B *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 444(1): 349
- [7] Yilmazbayhan A, Breval E, Motta A T *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2006, 349(3): 265
- [8] Kim S J, Kim K H, Baek J H *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 1998, 256(2-3): 114
- [9] Wei J. *Dissertation for Doctorate*[D]. Manchester: Manchester University, 2012
- [10] Duan Wenrong(段文荣). *Effect of Hydrogen on Corrosion Resistance of Zirconium Alloy(氢对锆合金耐腐蚀性能的影响)*[D]. Shanghai: Shanghai University, 2015
- [11] McMinn A, Darby E C, Schofield J S. *Zirconium in the Nuclear Industry: Twelfth International Symposium*[C]. Philadelphia: ASTM STP 1354, 2000: 173
- [12] Li Tiefan(李铁藩). *High Temperature Oxidation and Thermal Corrosion of Metals(金属高温氧化和热腐蚀)*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003
- [13] Benali B, Ghysel M H, Gallet I *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2006, 253(3): 1222
- [14] Anada H, Takeda K. *Zirconium in the Nuclear Industry: Eleventh International Symposium*[C]. Philadelphia: ASTM STP 1295, 1996: 35
- [15] Zhiyaev A P, Szpunar J A. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1999, 264(3): 327
- [16] Du Chenxi(杜晨曦), Peng Jianchao(彭剑超), Li Hui(李慧) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2011, 47(7): 887
- [17] Zhang Haixia(章海霞), Li Zhongkui(李中奎), Zhou Lian(周廉) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2014, 50(12): 1529
- [18] Liu Wenqing(刘文庆), Li Qiang(李强), Zhou Bangxin(周邦新) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2004, 33(10): 1112
- [19] Zhou Bangxin(周邦新), Li Qiang(李强), Yao Meiyi(姚美意) *et al.* *Corrosion Protection(腐蚀与防护)*[J], 2009, 30(9): 589
- [20] Zhou Bangxin(周邦新), Jiang Yourong(蒋有荣). *Nuclear Power(核动力工程)*[J], 1990, 11(3): 233
- [21] Kim Y S, Ahn S B, Cheong Y M *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2007, 429: 221
- [22] Zhou Bangxin(周邦新), Li Qiang(李强), Liu Wenqing(刘文庆) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2006, 35(7): 1009
- [23] Xie Shijing, Zhou Bangxin, Liang Xue *et al.* *Materials*[J], 2020, 13: 273
- [24] Yang Shiwei(杨世伟), Chang Tiejun(常铁军). *Corrosion and Protection of Materials(材料腐蚀与防护)*[M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2003
- [25] Makoto H, Ryuji W. *Zirconium in the Nuclear Industry: Ninth International Symposium*[C]. Philadelphia: ASTM STP 1505, 2008: 384
- [26] Sun Guocheng(孙国成). *Study of Anisotropic Oxidation for Zirconium Alloys(锆合金腐蚀各向异性的研究)*[D]. Shanghai: Shanghai University, 2013

Effect of Pre-charging Hydrogen on Corrosion Resistance of Zircaloy-4 in LiOH Aqueous Solution at 360 °C

Xu Shitong^{1,2}, Yao Meiyi^{1,2}, Mao Yajing^{1,2}, Liang Xue², Peng Jianchao², Zhou Bangxin^{1,2}

(1. Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

(2. Laboratory for Microstructures, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: During the operation of nuclear plants, the reaction of Zr and water produces ZrO₂ and hydrogen atoms, some of which enter the zirconium alloys. Hydrogen in zirconium alloys affects not only mechanical properties, but also corrosion resistance. The degree of influence is closely related to alloy composition and corrosion conditions. The corrosion mechanism of Zr-4 (Zr-1.3Sn-0.2Fe-0.1Cr, mass fraction, %) alloy in LiOH aqueous solution affected by hydrogen is still controversial. Therefore, the effect of pre-charging hydrogen on the corrosion resistance of Zr-4 in 0.01 mol/L LiOH aqueous solution was investigated. Two batches of zircaloy-4 specimens were pre-hydrided using gaseous or electrolytic hydrogen charging methods to obtain the predetermined hydrogen level: less than 120 μg/g H and more than 120 μg/g H. Then all the as-received specimens and hydrogen-charged specimens were corroded in lithiated water with 0.01 mol/L LiOH at 360 °C and 18.6 MPa in a static autoclave. The mechanism about the effect of hydrogen on the corrosion behavior of zirconium alloys was discussed based on mass gain, microstructure of oxide films, compressive stress and Li⁺ concentration distribution along depth direction in the oxide film. Results show that zircaloy-4 specimens with 20~250 μg/g hydrogen exhibit better corrosion resistance compared with the as-received ones. The corrosion resistance of zircaloy-4 becomes better with increasing the hydrogen content. The integrity of the oxide film on the hydrogen-charged specimens are better than that on the as-received specimens, which indicates a slower microstructural evolution of the oxide film on the hydrogen-charged specimens. The hydrogen-charged specimens have a less undulate oxide/metal interface. Compared with the as-received specimens, the compressive stress in the oxide film of the hydrogen-charged specimens is lower and shows a less gradual gradient with the increase of oxide thickness. The concentration of Li⁺ in the oxide film of the hydrogen-charged specimens is lower, and it drops down quickly along the depth of oxide film. In this way, the microstructural evolution of the oxide film is retarded and the corrosion resistance of zircaloy-4 is improved by pre-charging hydrogen.

Key words: zirconium alloys; hydrided; microstructure; corrosion resistance; compressive stress

Corresponding author: Yao Meiyi, Ph. D., Professor, Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai 200072, P. R. China, Tel: 0086-21-56338586, E-mail: yaomeiyi@shu.edu.cn